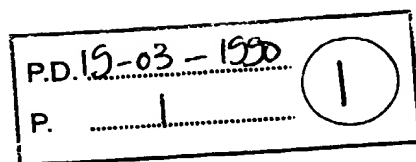
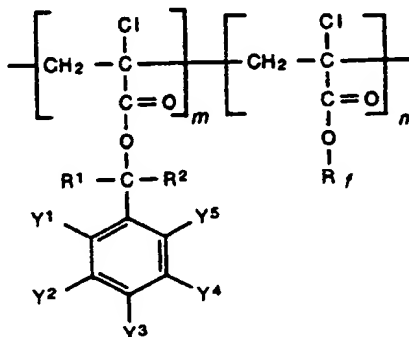


Page:



112: 99513k Halogen- and benzene ring-containing poly(acrylic acid) esters for lithographic patterning. Tsutsumi, Yoshitaka; Muranaka, Kazuaki; Yanagihara, Toshimitsu; Yagi, Toshiaki (Tosoh Corp.) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,215,812 [89,215,812] (Cl. C08F220/30), 29 Aug 1989, Appl. 88/40,652, 25 Feb 1988; 4 pp. Title esters I ($R^1, R^2 = H$, fluoromethyl; R^1 and R^2 are not H



simultaneously; $Y^{1-5} = H, F$; $R_f = \text{fluoroalkyl}$; $m, n > 0$; $n/m \leq 1$) are prepd. Thus, 18.8 g 2-phenylhexafluoroisopropyl α -chloroacrylate and hexafluoroisopropyl α -chloroacrylate were polymd. in 1,1,1-trichloroethane in the presence of AIBN at 70° to give a copolymer with wt.-av. mol. wt. 3.1×10^5 , which was useful as pos.-working electron-beam resists.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-215812

⑬ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)8月29日
C 08 F 220/30 MMT 8620-4J
G 03 C 1/72 3 3 1 7267-2H
// C 08 F 220/22 1 0 1 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリアクリル酸誘導体

⑯ 特 願 昭63-40652

⑰ 出 願 昭63(1988)2月25日

⑱ 発 明 者 堤 義 高 山口県下松市東陽5丁目14番11号
⑱ 発 明 者 村 中 和 昭 山口県新南陽市福川1丁目6番13号
⑱ 発 明 者 柳 原 利 光 山口県新南陽市新田1丁目11番20号
⑱ 発 明 者 八 木 俊 明 山口県徳山市大字上横矢1723番地1
⑰ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

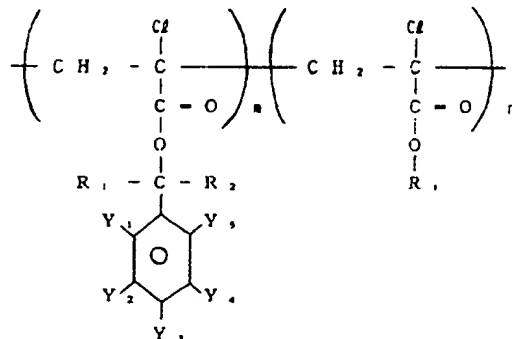
明 細 書

1 発明の名称

ポリアクリル酸誘導体

2 特許請求の範囲

(1) 一般式



(但し、R₁、R₂は水素又はフッ素置換メチル基を示し、同時に水素とならない。Y₁、Y₂、Y₃、Y₄、Y₅は水素あるいはフッ素を示す。R₁はフッ素置換アルキル基を示す。m、nは正の

整数を示し、n/mは1以下である。)

で示されるハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体。

(2) 請求項 (1)のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体を含んでなるレジスト材組成物。

(3) 請求項 (1)のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体をレジスト材として用いることを特徴とするレジストパターン形成方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子線、遠紫外線、X線等の放射線に感応するレジスト材として用いることのできるハロゲン及びベンゼン環を含有するポリアクリル酸エステル誘導体及びこのポリアクリル酸エステル誘導体を用いるパターンの形成方法に関するものである。

〔従来の技術〕

電子線ポジ型レジストとしては、ポリメタクリ

ル酸メチル（以下PMMAと略す）がよく知られている。PMMAは高解像性を有しているが、感度が低く、ドライエッチング耐性に乏しい。また、経感度化を目的として、（メタ）アクリル酸又はその誘導体のモノ又はポリフルオロアルカノールとのエステル重合体が電子線等によるパターン形成のためのポジ型レジストとして用いられている（特開昭55-18638号公報、特開昭60-254041号公報）が、PMMAと同様、ドライエッチング耐性が不十分である。ポリフェニルメタクリレートは、ドライエッチング耐性はPMMAに比べ改良されているものの、感度はPMMAと同様に低い。また、ドライエッチング耐性に優れ、かつ高感度なポジレジストの研究開発も活発になされているが、解像度が劣る等、十分な性能を有するレジストはいまだ開発されるに至っていない。

〔発明が解決しようとする課題〕

近年、フッ素等のハロゲンを含む重合体が種々検討され、その特性を生かして様々な用途に

使用されているが、特に電子線或いはX線に対して高感度であるため、レジスト材として注目を集めている。しかしながら、最近の微細化の流れがドライプロセスへと移行しているにもかかわらず、レジスト材としてドライエッチング耐性が不十分であるという欠点を有している。

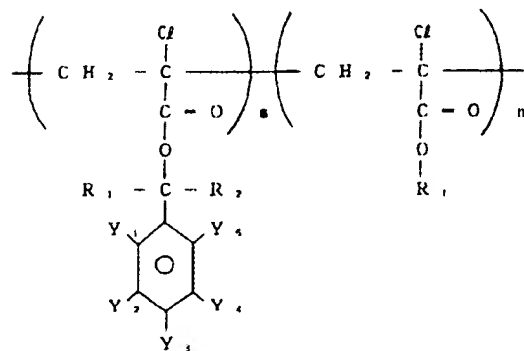
また、ドライエッチング耐性を有するポジレジストは感度が不足する、高感度を達成しようとする和解像度が劣るというのが現状である。

本発明は、前記の観点からなされたもので、その目的は特にドライエッチング耐性の向上とともに、高感度、高解像度であるポジ型レジスト材を得ることにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、このような背景をもとに鋭意研究を重ね、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は一般式



（但し、 R_1 、 R_2 は水素又はフッ素置換メチル基を示し、同時に水素とならない。 $\text{Y}_1 \sim \text{Y}_5$ は水素あるいはフッ素を示す。 R_1 はフッ素置換アルキル基を示す。 m 、 n は正の整数を示し、 n/m は1以下である。）で示されるハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体、このハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体を含んでなるレジスト材及びこのハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体をレジスト材として用いるレジストパターン形成方法を提供するものである。

本発明のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル

誘導体は、 α -位に塩素を、エステル部にフッ素原子及びベンゼン環を含むアクリル酸エステルとエステル部がフッ素置換アルキル基であるアクリル酸エステルとの共重合体である。

本発明の共重合体は相当する単量体を塊状重合、溶液重合、乳化重合等の公知の方法によって製造することができ、その重合度は20～20000である。重合開始剤としては、過酸化水素、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソプロピロニトリル等のアゾ化合物、過硫酸カリウム等の過硫酸塩等を使用することができる。

α -クロロアクリル酸エステル単量体の例としては、 α -クロロアクリル酸1-フェニル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル、 α -クロロアクリル酸2-フェニル-ヘキサフルオロイソプロピルエステル、 α -クロロアクリル酸1-ペンタフルオロフェニル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル、 α -クロロアクリル酸2-ペンタフルオロフェニル-ヘキサフルオロイソプロピルエステル、 α -クロロアクリル酸1-p-フ

ルオロフェニル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエステル、 α -クロロアクリル酸 2-p-フルオロフェニル-ヘキサフルオロイソプロピルエステル等を挙げることができる。

また、モノマーとしては、 α -クロロアクリル酸トリフルオロエチルエステル、 α -クロロアクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルエステル、 α -クロロアクリル酸テトラフルオロプロピルエステル、 α -クロロアクリル酸ヘキサフルオロプロピルエステル等を挙げることができる。

α -クロロアクリル酸エステル単量体は、例えば以下の方法によって製造することができる。

まず、アクリル酸クロライドと割製すべきエステルに対応するアルコール又はそのアルカリ塩との反応により、アクリル酸エステルを合成し、次に塩素ガスと反応させて α 、 β -ジクロロプロピオン酸エステルとし、更にキノリンあるいはピリジンを当量添加して、減圧蒸留あるいは還流後、蒸過、抽出、カラム分離することにより、目的とする α -クロロアクリル酸エステル単量体を合成

することができる。

【作 用】

本発明のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体はこれをレジスト材として、電子線描画等によるレジストパターン形成のために用いることができ、放射線感応性、解像性及びドライエッチング耐性に優れている。

本発明のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体を用いて電子線描画等によるレジストパターンを形成する際の使用方法には格別の限定はなく慣用の方法に従って行うことができる。

本発明のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体をレジスト材として用いる場合の塗布溶媒としては、ポリマーを溶解し、均一な被膜を形成しうる溶媒であれば特に限定されず、例えば、キシレン、トルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられる。その使用量は慣用量、例えば、本発明のハロゲン含有ポリアクリル酸エ

— 7 —

ステル約5ないし約30%、溶媒約95ないし約70%程度である。

現像液としては、一例として、上記溶媒とアルコールとの混合溶媒、エステル系あるいはケトン系溶媒とアルコールとの混合溶媒を用いることができる。塗布、プレベーク、露光、現像等その他の手法は常法に従うことができる。

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例における電子線感応性試験は以下の方法にて行った。

重合体のエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートあるいは1, 4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン溶液をシリコンウエハ上にスピンコートし、0.5 μ mの塗膜を得た。200℃にて30分間プリベークを行った後、該塗膜の所望部分に加速電圧20KVの電子線を種々のドーズ量で照射した。次いで、24℃にて浸漬法による現像を行い、照射部を選択的に除去した。線

— 8 —

量と現像後の残膜厚との関係を描いた感度曲線図より感度及び解像度を評価した。

ここで、感度（以下、S値という）とは、残膜厚がゼロとなる照射量の値で示される。また、解像度（以下、 γ 値という）とは、感度曲線のS値に対応する接線上で膜厚が減少しはじめる点に対する照射量をD_iとして式、 $\left| \log \frac{S}{D_i} \right|^{-1}$ の値

で示されるもので大きい程解像度は高い。

【詳細は「フッ素化合物の最先端応用技術」朝シエムシー、昭和56年4月24日発行、139～140頁を参照】

ドライエッチング耐性試験は、ドライエッチング装置DEM-451型（日電アネルバ社製）を用い、CF₄ガスによる反応性スパッタリングに対する耐性を観察した。

実施例 1

α -クロロアクリル酸 2-フェニル-ヘキサフルオロイソプロピルエステル 18.8g、 α -ク

ロクロアクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルエステル 1.6 g、アゾビスイソブチロニトリルの 1, 1, 1-トリクロロエタン溶液 5.0 ml (アゾビスイソブチロニトリルを 0.2 wt % 含む) 及び 1, 1, 1-トリクロロエタン 31.5 ml をフラスコにとり、常法に従い、真空脱気した。該フラスコを 70℃ にて 7 時間攪拌した後、反応生成物を n-ヘキサン中に注ぎ込み、重合物を沈でんさせ、濾過、乾燥し、 α -クロロアクリル酸 2-フェニル-ヘキサフルオロイソプロピル/ α -クロロアクリル酸ヘキサフルオロイソプロピル共重合体を得た。重量平均分子量は、GPC 測定の結果、ポリスチレン換算で 3.1×10^5 であった。次に、電子線感応性試験を行ったところ、現像液としてメチルイソブチルケトン/イソプロピルアルコールを用い、3 分間現像を行うと、S 値及び γ 値がそれぞれ $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、2.8 であるポジタイプのパターンが形成された。また、0.75 μm ラインアンドスペースのパターンが解像でき、その形状は優れていた。

— 11 —

び γ 値がそれぞれ $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、3.5 であるポジタイプのパターンが形成された。また、0.75 μm ラインアンドスペースのパターン形状は優れていた。

実施例 3

α -クロロアクリル酸 2-ペンタフルオロフェニルヘキサフルオロイソプロピルエステル 23.9 g、 α -クロロアクリル酸トリフルオロエチル 2 g、アゾビスイソブチロニトリルの 1, 1, 1-トリクロロエタン溶液 5.0 ml (アゾビスイソブチロニトリルを 0.2 wt % 含む) 及び 1, 1, 1-トリクロロエタン 35.0 ml をフラスコにとり、実施例 1 に従って共重合体を得た。重量平均分子量は、 3.5×10^5 であった。

次に、電子線感応性試験を行ったところ、現像液として酢酸イソプロピル/イソプロピルアルコールを用い、3 分間現像を行うと、S 値及び γ 値がそれぞれ $4 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、4.2 であるポジタイプのパターンが形成された。また、0.75 μm ラ

また、CF₄ ガスによる反応性イオンエッチングに対するドライエッチング耐性試験を行ったところ、エッチング速度は 1900 Å/min であった。比較として、ポリメタクリル酸メチルのエッチング速度を測定したところ 2200 Å/min であった。

実施例 2

α -クロロアクリル酸 2-フェニル-ヘキサフルオロイソプロピルエステル 18.8 g、 α -クロロアクリル酸トリフルオロエチルエステル 1.2 g、アゾビスイソブチロニトリルの 1, 1, 1-トリクロロエタン溶液 5.0 ml (アゾビスイソブチロニトリルを 0.2 wt % 含む) 及び 1, 1, 1-トリクロロエタン 31.5 ml をフラスコにとり、実施例 1 に従って共重合体を得た。重量平均分子量は、 3.3×10^5 であった。

次に、電子線感応性試験を行ったところ、現像液としてメチルイソブチルケトン/イソプロピルアルコールを用い、3 分間現像を行うと、S 値及

— 12 —

インアンドスペースのパターン形状は優れていた。

【発明の効果】

本発明のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体は、 α -位に塩素、エステル部にフッ素原子及びベンゼン環を含有するアクリル酸エステル重合体であり、電子線、遠紫外線又は X 線等の放射線の照射により主鎖崩壊反応を起こし、被照射部は照射されていない部分に比べて溶剤に対しての溶解性が大きく向上する。

ポリメタクリル酸メチルやポリメタクリル酸フェニルにおいても、これら放射線により主鎖崩壊を起こすが、本発明のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体は、 α -位及びエステル部にハロゲンが含有されているために、崩壊反応を起こしやすく、その結果感度が上昇する。また、本発明のハロゲン含有ポリアクリル酸エステル誘導体は、ベンゼン環を含有するために、ドライエッチング耐性に優れている。

特許出願人 東ソー株式会社

S2 1 PN=JP 1215812
?t. s2/5/1

2/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008025950 **Image available**
WPI Acc No: 1989-291062/ 198940
XRAM Acc No: C89-129058
XRPX Acc No: N89-222010

**Halogen-contg. polyacrylate deriv. for mfg. radiation-sensitive resist -
obtd. e.g. from 2-phenyl-hexafluoroisopropyl alpha acrylate and
hexafluoroisopropyl alpha-chloroacrylate**

Patent Assignee: TOSOH CORP (TOYJ)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 1215812	A	19890829	JP 8840652	A	19880225	198940 B

Priority Applications (No Type Date): JP 8840652 A 19880225

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 1215812	A	4		

Abstract (Basic): JP 1215812 A

Halogen-contg. polyacrylate deriv. is of formula (I) where R1 and R2 = H or F-substd. methyl gp., but there is no case where both are H; Y1-Y5 = H or F; R3 = F-substd. alkyl gp.; m and n = positive integer but n/m is less than 1.

USE/ADVANTAGE - The deriv. is useful for prepg. resist sensitive to radiation, e.g., electron beam, extreme UV-radiation, X-ray, etc. Since the deriv. contains halogen at alpha-position and ester part, the disintegration reaction takes place easily, and as a result, the sensitivity is increased. And also, due to contg. benzene ring in the mol., the deriv. has superior resistance against dry etching.

In an example, 2-phenyl-hexafluoroisopropyl alpha-acrylate 18.8g and hexafluoroisopropyl alpha-chloroacrylate 1.6g were copolymerised in 1,1,1-trichloroethane 31.5ml with aid of IBN at 70 deg.C, and the produced polymer was pptd. in n-hexane.

0/0

Title Terms: HALOGEN; CONTAIN; POLYACRYLATE; DERIVATIVE; MANUFACTURE;
RADIATE; SENSITIVE; RESIST; OBTAIN; PHENYL; HEXA; FLUORO; ISOPROPYL;
ALPHA; ACRYLATE; HEXA; FLUORO; ISOPROPYL; ALPHA; CHLORO; ACRYLATE

Derwent Class: A14; A89; G06; P83

International Patent Class (Additional): C08F-220/30; G03C-001/72

File Segment: CPI; EngPI